

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT (Artikel 36 und Regel 70 PCT)



RECEIVED	
06 AUG 2004	
WIPO	PCT

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts B020687PC	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/PEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/04331	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 25.04.2003	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 18.09.2002
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07C41/03		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

 Diese Anlagen umfassen insgesamt 3 Blätter.
- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:
 - I ☒ Grundlage des Bescheids
 - II ☐ Priorität
 - III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
 - IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
 - V ☒ Begründete Feststellung nach Regel 66.2 a)ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
 - VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
 - VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
 - VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 20.10.2003	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 05.08.2004
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Seelmann, M Tel. +49 89 2399-8335 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):

Beschreibung, Seiten

1-25 in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-9 eingegangen am 12.03.2004 mit Schreiben vom 12.03.2004

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um:

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen.)

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

- | | |
|--------------------------------|--|
| 1. Feststellung | |
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche 1-7
Nein: Ansprüche 8-9 |
| Erfinderische Tätigkeit (IS) | Ja: Ansprüche 1-7
Nein: Ansprüche |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche: 1-9
Nein: Ansprüche: |

2. Unterlagen und Erklärungen:

siehe Beiblatt

D1 WO 94/11330
D2 US 2 508 036
D3 WO 00 74845
D4 WO 94/11 331

Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

V.1 Änderungen - Art. 34(2)b) PCT

Die Starterverbindung wird jetzt im Anspruch 1 als ein monofunktioneller linearer oder verzweigter Alkohol mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen definiert (ursprünglicher Anspruch 5). Eine solche Änderung ist zulässig, denn sie erfüllt die Kriterien vom Artikel 34(2)b) PCT.

V.2 Neuheit - Art. 33(2) PCT

1₁. Verfahren

D1 und **D2** beschreiben die Herstellung von 2-Propylheptanoethoxylaten aus 2-Propylheptanol und Ethylenoxid in Gegenwart von KOH als Katalysator bei Umsetzungstemperaturen von 70 bis 180°C in **D1** und 150 bis 160°C in **D2**. Diese Produkte werden zur Reinigung von Textilmaterialien verwendet.

Metallcyanidkomplex-Verbindungen der Formel (I) sind aus **D3** bekannt und werden dort für die Herstellung von Polyetherolen, wie z.B. aus Polypropyleneglykol und Propylenoxid, verwendet.

Daher wird die Neuheit für diese Ansprüche 1 bis 8 gegenüber **D1-D3** anerkannt.

1₂. Produkt und Verwendung

Alkoxylate und deren Verwendung als Emulgator, Schaumregler oder Netzmittel für harte Oberflächen sind schon aus **D4** bekannt. Die Gegenstände der Ansprüche 8 und 9 sind daher nicht neu. Solche Ansprüche können nur als "product by process" formuliert werden, wenn das Produkt durch das Verfahren charakterisiert wird. Es

muß daher bewiesen werden, daß das Anteil an Restalkohol in diesen Alkoxylaten anders als bei irgendeinem anderen Alkoxylierungsverfahren ist und zu Produkten mit verbesserten Emulgatoreigenschaften führt. Im Beispiel 15 wird es bei einer höheren Temperatur von 160°C auch möglich Alkoxylate mit solchen Eigenschaften herzustellen !

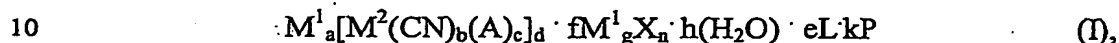
V.2 Erfinderische Tätigkeit - Art. 33(3) PCT

Das Verfahren aus **D1** oder **D2** unterscheidet sich dadurch, daß ein Alkalihydroxid und keine Doppelmetallcyanid-Verbindung als Katalysator verwendet wird. Die Aufgabe der vorliegenden Anmeldung besteht darin, ein Verfahren zur Alkoxylierung von Starterverbindungen mit verkürzter Induktionszeit und verbesserter Katalysator-Stabilität und -Aktivität, verbesserter Reaktionsgeschwindigkeit und verbessertem Umsatz bereitzustellen. Die Lösung ist das Verfahren gemäß des Anspruchs 1, umfassend das Inkontaktbringen mindestens eines Alkylenoxids ausgewählt aus Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Pentylenoxid und Decenoxid, mit mindestens einem monofunktionellen linearen oder verzweigten Alkohol mit 2 bis 24 C-Atomen als Starterverbindung in Gegenwart mindestens einer Doppelmetallcyanid-Verbindung (DMC) der Formel (I), wobei die Umsetzung bei einer Temperatur von 130 °C bis 155°C erfolgt.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren gelingt es Alkoxylate mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit herzustellen: z.B. Alkoxylate können mit hohen Ausbeuten nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden erhalten werden (Beispiele 5 bis 16). Die Induktionszeit der Reaktion liegt bei 5 Minuten bei 140°C, was eine günstige Auswirkung auf der Reaktion hat (Vergleichsbeispiel 1, Seite 19 der Beschreibung). Die Verwendung von DMC-Verbindungen an Stelle von Alkalihydroxiden ist zur Herstellung von Polyetheralkoholen aus Alkylenoxid und nicht von Alkoxylaten mit niedrigen Gehalten an ungesättigten Bestandteilen bekannt (**D3**). Die große Unterschiedlichkeit der Ausgangsverbindungen zwischen **D1/D2** und **D3** gibt dem Fachmann keinen Hinweis auf eine mögliche Kombination. Das Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 7 beruht daher auf einer erfinderischen Tätigkeit.

Geänderte Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung mindestens eines Alkoxylats, umfassend das Inkontaktbringen mindestens eines Alkylenoxids, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Pentylenoxid und Decenoxid, mit mindestens einem monofunktionellen linearen oder verzweigten Alkohol mit 2 bis 24 C-Atomen in Gegenwart mindestens einer Doppelmetallcyanid-Verbindung der allgemeinen Formel I:



in der

- M^1 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , V^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Ag^+ , Rh^{2+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ru^{3+} ist,

- M^2 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+} ist,

- A und X unabhängig voneinander ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat, Nitrat, Nitrosyl, Hydrogensulfat, Phosphat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat oder Hydrogencarbonat sind,

- L ein mit Wasser mischbarer Ligand ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Ethern, Polyethern, Estern, Polyestern, Polycarbonat, Harnstoffen, Amiden, primären, sekundären und tertiären Aminen, Liganden mit Pyridin-Stickstoff, Nitrilen, Sulfiden, Phosphiden, Phosphiten, Phosphanen, Phosphonaten und Phosphaten,

- k eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich Null ist, und
- P ein organischer Zusatzstoff ist,
- a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, dass die Elektroneutralität der Verbindung (I) gewährleistet ist, wobei c = 0 sein kann,
- e die Anzahl der Ligandenmoleküle eine gebrochenen oder ganze Zahl größer 0 oder 0 ist,
- f und h unabhängig voneinander eine gebrochene oder ganze Zahl größer 0 oder 0 sind,

dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer Temperatur von 130°C bis 155°C erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der folgenden Eigenschaften erfüllt ist:

- (1) M^1 ist ausgewählt aus der Gruppe Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} ;
- (2) M^2 ist ausgewählt aus der Gruppe Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} .

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass M^1 Zn^{2+} und M^2 Co^{3+} ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Alkylenoxid Ethylenoxid oder Propylenoxid ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol ein Guerbet-Alkohol ist.
- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol 2-Propylheptanol oder ein Isomerengemisch davon ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass während der Induktionsphase die Summe aus Inertgas-Partialdruck und
10 Alkylenoxid-Partialdruck bei 1,5 bar bis 6,0 bar liegt.
8. Alkoxylat, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.
9. Verwendung eines Alkoxylats gemäß Anspruch 8 als Emulgator, Schaumregler
15 oder als Netzmittel für harte Oberflächen.